

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 736 343

(21) N° d'enregistrement national : 95 07979

(51) Int Cl⁶ : C 01 G 25/02, C 01 F 17/00, B 01 J 23/10, 21/06,
B 01 D 53/94

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.07.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 10.01.97 Bulletin 97/02.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : AUBERT MARYLINE, BIRCHEM
THIERRY, BLANCHARD GILBERT et TOURET
OLIVIER.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE PREPARATION
ET UTILISATION.

(57) L'invention concerne une composition à base d'oxyde
de zirconium et de cérium, susceptible de donner par calci-
nation une solution solide de cérium et de zirconium et sus-
ceptible d'être obtenue par un procédé qui comprend les
étapes suivantes:

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un
composé du zirconium et un composé du cérium;
- on chauffe ledit mélange à une température supérieure
à 100°C;
- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du
chauffage à un pH basique;
- on effectue un mûrissement du milieu réactionnel;
- on récupère le précipité ainsi obtenu.

L'invention concerne aussi une composition à base
d'oxyde de zirconium et comprenant de l'oxyde de cérium
en solution solide, caractérisée en ce qu'elle présente,
après chauffage 6 heures à 900°C, une surface spécifique
d'au moins 30 m²/g et en ce qu'elle est obtenue par calci-
nation de la composition précédente.

Enfin, les compositions de l'invention peuvent être utili-
sées en catalyse, notamment dans la catalyse de post
combustion automobile.

FR 2 736 343 - A1



COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDE DE CERIUM.
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION

RHONE-POULENC CHIMIE

5

La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium, son procédé de préparation et son utilisation, notamment en catalyse.

10 On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en
15 particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Ils sont, dans ce cas, utilisés de préférence sous forme d'oxydes mixtes ou de solutions solides. Toutefois, les solutions solides de ce type de produits ne sont généralement obtenues qu'à des températures élevées.

20 L'objet de l'invention est donc de fournir des compositions à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium susceptibles de donner des solutions solides à des températures relativement basses.

Dans ce but, la composition selon l'invention à base d'oxyde de zirconium et de cérium, susceptible de donner par calcination une solution solide de cérium et de
25 zirconium est caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé qui comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
- on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100°C;
- 30 - on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
- on effectue un mûrissement du milieu réactionnel;
- on récupère le précipité ainsi obtenu.

En outre, l'invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et comprenant de l'oxyde de cérium en solution solide, caractérisée en ce qu'elle présente,
35 après chauffage 6 heures à 900°C, une surface spécifique d'au moins 30m²/g et en ce qu'elle est obtenue par calcination de la composition décrite ci-dessus.

Par ailleurs, l'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition du type précédent qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
- on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100°C;
- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
- on effectue un mûrissement du milieu réactionnel;
- 10 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

15 Dans la suite de la description, on désignera par "composition précurseur" la composition du premier type mentionné ci-dessus, c'est à dire celle non calcinée, susceptible de donner par calcination la solution solide de cérium et de zirconium. On désignera par "composition du deuxième type", la composition qui, calcinée, se présente sous la forme d'une solution solide de cérium et de zirconium. Le terme générale de "composition" s'appliquera aux deux cas en fonction du contexte.

20 Les compositions de l'invention sont à base d'oxyde de zirconium. Elles comprennent en outre de l'oxyde de cérium.

 Pour les compositions du second type, le cérium est présent essentiellement et de préférence totalement en solution solide dans le zirconium. Les spectres en diffraction X de ces compositions révèlent en particulier, au sein de ces dernières, l'existence d'une
25 phase majoritaire clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système cubique ou quadratique et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à une zircone pure, traduisant ainsi l'incorporation du cérium dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie. Aux teneurs élevées en cérium, on peut observer
30 la présence de certaines quantités (minoritaires) d'un oxyde cérique soit non combiné soit contenant du ZrO₂ en solution solide, mais dans les deux cas parfaitement noyé dans la matrice de la composition.

 Les compositions du second type après calcination 6 heures à 900°C présente une surface spécifique d'au moins 30m²/g et plus particulièrement d'au moins 45m²/g.

35 On entend ici et pour le reste de la description, par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Les plus hautes surfaces pourront être atteintes selon un mode de réalisation particulier de l'invention dans lequel la composition contient en outre un élément dopant. Cet élément dopant est choisi, seul ou en mélange, parmi les terres rares; les alcalino-terreux; l'aluminium; le thorium; le scandium; le gallium; le titane; le vanadium; le niobium; le tantale.

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. On peut mentionner plus particulièrement l'yttrium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme.

Pour les alcalino-terreux, on peut citer plus particulièrement le magnésium, le calcium et le baryum.

Exprimé sous forme d'oxydes, ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, les compositions selon l'invention contiennent généralement au moins 51% en poids de zirconium et au plus 49% en poids de cérium. Ces proportions, selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, peuvent être plus particulièrement d'au moins 55% en poids de zirconium et d'au plus 45% en poids de cérium et encore plus particulièrement d'au moins 65% en poids de zirconium et d'au plus 35% en poids de cérium.

Selon d'autres modes de réalisation particuliers de l'invention, la proportion en cérium peut être d'au plus 30% et plus particulièrement d'au plus 20%.

La teneur minimale en cérium est de préférence d'au moins 1%, plus particulièrement supérieure à 10% et encore plus particulièrement d'au moins 15%.

Lorsque les compositions de l'invention contiennent en outre un élément dopant, la teneur en cet élément, toujours exprimée sous forme oxyde, peut être comprise entre 0,1 et 45 % en poids, plus particulièrement comprise entre 0,1 et 20% en poids et de préférence entre 1 et 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la composition.

Le procédé de préparation des compositions de l'invention va maintenant être décrit.

La première étape du procédé consiste à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium et d'un composé du cérium.

Le milieu liquide est généralement l'eau.

Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium et de cérium.

Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

Les composés du zirconium peuvent être choisis parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zircone ou le chlorure de zircone. Le nitrate de zircone convient particulièrement bien.

5 A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état céreux mais il est souhaitable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide
10 nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le carbonate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui
15 constitue ici une matière première intéressante.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

20 La température à laquelle est mené ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, est supérieure à 100°C. Elle peut ainsi être comprise entre 100°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 100 et 350°C, de préférence entre 100 et 200°C.

L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide
25 contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165
30 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

35 Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De

même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

5 A l'issue de cette deuxième étape, on amène le milieu réactionnel ainsi obtenu à un pH basique. Cette opération est effectuée en ajoutant au milieu une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque.

Par pH basique on entend une valeur du pH supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

10 L'étape ultérieure du procédé consiste à effectuer un mûrissement du milieu réactionnel obtenu précédemment.

Comme l'addition d'une base a pour effet de refroidir le milieu réactionnel, le mûrissement se fait en chauffant de nouveau celui-ci. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Le milieu est maintenu ainsi à une température
15 constante pendant une durée qui est habituellement d'au moins 30 minutes et plus particulièrement d'au moins 1 heure. Le mûrissement peut se faire à la pression atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

A l'issue de l'étape de mûrissement, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que
20 par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages, qui sont alors opérés à l'eau ou éventuellement avec une solution basique, par exemple une solution d'ammoniaque. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'étuve ou par atomisation, et ceci à une température qui peut
25 varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 200°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut prévoir, avant l'étape de mûrissement, une première séparation du produit du milieu réactionnel obtenu à l'issue de la deuxième étape. Le produit séparé par tout moyen connu est remis en suspension dans l'eau et on ajuste le pH de cette suspension à une valeur
30 supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité de la solution solide formée, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure
35 réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air,

mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

5 Même après des calcinations à températures élevées, c'est à dire en particulier des températures supérieures à celles qui sont strictement nécessaires pour mettre clairement en évidence par rayons X la formation de la solution solide désirée, les compositions selon l'invention conservent des surfaces spécifiques tout à fait acceptables.

10 Le procédé de l'invention peut comporter plusieurs variantes.

Une de ces variantes consiste à remettre en suspension, généralement dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de mûrissement et éventuellement un lavage puis à effectuer un autre mûrissement du milieu ainsi obtenu. Cet autre mûrissement se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le premier. Bien
15 entendu, cette opération peut être répétée plusieurs fois.

Une autre variante du procédé est celle qui permet d'obtenir les compositions comprenant un élément dopant.

L'élément dopant est le plus souvent utilisé sous la forme de l'un de ses sels solubles. L'introduction sous la forme d'un sol n'est pas exclue, lorsqu'un tel type de sol
20 existe.

Les composés de l'élément dopant peuvent être ajoutés soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage notamment au moment de l'addition de la base.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues
25 dans les procédés mentionnés précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, comme, par exemple, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ou SiO_2 . Les
30 compositions, et particulièrement celles du second type précité, peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut.

35 Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la

déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante.

De ce fait, l'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition ou d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

Enfin, les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans la préparation de céramiques.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

Exemple 1

A une solution de nitrate de cérium IV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle (nitrate de zirconyle cristallisé Prolabo) dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 20/80. La concentration est ajustée à 80g/l puis la solution est portée 6h à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu réactionnel est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. La température est ensuite portée à 100°C. On élimine ensuite par décantation les eaux-mères et on ajoute la quantité équivalente d'eau. On chauffe de nouveau 1 heure à 100°C. On filtre sous pression. Le gâteau obtenu est remis en suspension pour séchage par atomisation. Le produit obtenu est calciné 6h à 900°C et 6h à 1000°C. Les surfaces spécifiques sont respectivement de 32 et 15m²/g.

Exemple 2

La solution de départ est constituée d'un mélange de nitrate de cérium IV, de nitrate de zirconyle (nitrate de zirconyle cristallisé Prolabo) et de nitrate de lanthane dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 19/76/5%. On procède comme dans l'exemple 1. Après calcination 6h à 900°C et 6h à 1000°C. les surfaces spécifiques sont respectivement de 35 et 18m²/g.

Le spectre de diffusion des rayons X sur les oxydes après calcination à 700°C et 900°C 6 heures montre que la calcination conduit uniquement à une augmentation de la cristallinité de la solution solide. La position du sommet des pics n'est pas modifiée par ce traitement thermique.

5

REVENDEICATIONS

- 1- Composition à base d'oxyde de zirconium et de cérium, susceptible de donner par calcination une solution solide de cérium et de zirconium et susceptible d'être obtenue
5 par un procédé qui comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
 - on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100°C;
 - on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
 - 10 - on effectue un mûrissement du milieu réactionnel;
 - on récupère le précipité ainsi obtenu.
- 2- Composition à base d'oxyde de zirconium et comprenant de l'oxyde de cérium en solution solide, caractérisée en ce qu'elle présente, après chauffage 6 heures à 900°C,
15 une surface spécifique d'au moins 30m²/g et en ce qu'elle est obtenue par calcination de la composition selon la revendication 1.
- 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un élément dopant choisi, seul ou en mélange, parmi les terres rares; les alcalino-
20 terreux; l'aluminium; le thorium; le scandium; le gallium; le titane; le vanadium; le niobium; le tantale.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, exprimé sous forme d'oxyde, au moins 51% en poids de zirconium et au plus
25 49% en poids de cérium.
- 5- Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend, exprimé sous forme d'oxyde, 0,1 à 20% en poids d'un élément dopant.
- 30 6- Procédé de préparation d'une composition à base d'oxyde de zirconium et de cérium, susceptible de donner par calcination une solution solide de cérium et de zirconium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
 - 35 - on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100°C;
 - on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
 - on effectue un mûrissement du milieu réactionnel;
 - on récupère le précipité ainsi obtenu.

7- Procédé de préparation d'une composition à base d'oxyde de zirconium et comprenant de l'oxyde de cérium en solution solide, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
 - on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100°C;
 - on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
 - on effectue un mûrissement du milieu réactionnel;
- 10 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité.

8- Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on utilise des composés du zirconium et du cérium solubles dans l'eau et qui peuvent être plus particulièrement choisis respectivement parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle et parmi les nitrates de cérium et le nitrate céri-ammoniacal.

9- Procédé selon l'une des revendications 6,7 ou 8, caractérisé en ce qu'on remet en suspension le précipité récupéré et on effectue un autre mûrissement du milieu ainsi obtenu.

10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'on effectue le mûrissement précité à une température d'au moins 60°C.

11- Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce qu'on ajoute au moins un composé d'un élément dopant choisi parmi les terres rares; les alcalino-terreux; l'aluminium; le thorium; le scandium; le gallium; le titane; le vanadium; le niobium; le tantale, soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage.

12- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend, sur un substrat, un revêtement à base d'une composition selon l'une des revendications 2 à 5 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 7 à 11.

13- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un système catalytique selon la revendication 12 à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 517548
FR 9507979

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 590 887 (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) * revendications 2,5 *	1,6
A	EP-A-0 605 274 (RHONE POULENC CHIMIE) * revendications 7,12-24 *	1,6
A	EP-A-0 629 438 (SANTOKU METAL INDUSTRY CO) * revendications 1,5 *	1,6
A	DATABASE WPI Week 9215 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-118001 & JP-A-04 055 315 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM ET AL) , 24 Février 1992 * abrégé *	1,6
A	DATABASE WPI Week 9531 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-233874 & FR-A-2 714 370 (RHONE POULENC CHIM) * abrégé *	1,6
A	FR-A-2 701 471 (RHONE-POULENC CHIMIE) * revendications 1,30 *	1,6
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
28 Février 1996		Clement, J-P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

3

EPO FORM 1503 01.12 (PMCIJ)